

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/018103

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2003-401982
Filing date: 01 December 2003 (01.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 20 January 2005 (20.01.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

30.11.2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年12月 1日
Date of Application:

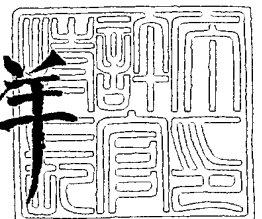
出願番号 特願2003-401982
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2003-401982]

出願人 呉羽化学工業株式会社
Applicant(s):

2005年 1月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



【書類名】 特許願
【整理番号】 P06080
【提出日】 平成15年12月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 D01F 9/145
H01M 4/96
H01M 8/10

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦工場内
【氏名】 小林 辰男

【発明者】
【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 番地 呉羽化学工業株式会社 錦総合研究所内
【氏名】 園部 直弘

【特許出願人】
【識別番号】 000001100
【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

【代理人】
【識別番号】 100077757
【弁理士】
【氏名又は名称】 猿渡 章雄

【選任した代理人】
【識別番号】 100078765
【弁理士】
【氏名又は名称】 波多野 久

【選任した代理人】
【識別番号】 100078802
【弁理士】
【氏名又は名称】 関口 俊三

【選任した代理人】
【識別番号】 100122253
【弁理士】
【氏名又は名称】 古川 潤一

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 070461
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

X線回折法により求められる(002)平均層面間隔が $0.340 \sim 0.380 \text{ nm}$ 、密度勾配管法により求められる比重 $1.55 \sim 1.80$ 、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)が 0.1 以下、繊維長 150 mm 以上の炭素繊維を $3 \sim 30$ 重量%含有し、 1000 m 当たりの重量(tex)が $30 \sim 150 \text{ g}$ 、一次撚り数 $50 \sim 400$ 回/m、引っ張り強度が 0.15 N/tex 以上であることを特徴とする炭素繊維紡績糸。

【請求項 2】

炭素繊維が等方性ピッチ系炭素繊維であることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素繊維紡績糸。

【請求項 3】

炭素繊維がPAN系炭素繊維またはレーヨン系炭素繊維のいずれかであることを特徴とする請求項 1 に記載の炭素繊維紡績糸。

【請求項 4】

請求項 1～3 のいずれかに記載の炭素繊維紡績糸を 30 重量%以上含有することを特徴とする炭素繊維紡績糸織物。

【請求項 5】

単位面積当たりの重さ(FAW)が 50 g/m^2 以上 200 g/m^2 未満、厚さ $0.20 \sim 0.60 \text{ mm}$ であることを特徴とする請求項 4 に記載の炭素繊維紡績糸織物。

【請求項 6】

体積抵抗率が $20 \sim 1500 \mu\Omega \cdot \text{m}$ であることを特徴とする請求項 4 または 5 に記載の炭素繊維紡績糸織物。

【書類名】明細書

【発明の名称】炭素繊維紡績糸およびその織物

【技術分野】

【0001】

本発明は、炭素繊維紡績糸およびその織物に関し、より詳しくは細く且つ強度に優れた炭素繊維紡績糸、およびこれからなる固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散（集電）体としての使用に適した炭素繊維紡績糸織物に関する。

【背景技術】

【0002】

現在、炭素繊維としてポリアクリロニトリル（PAN）およびレーヨンを原料とするPAN系およびレーヨン系炭素繊維とピッチ類を原料とするピッチ系炭素繊維が製造されている。PAN系炭素繊維は、おもに高強度タイプが多い。一方、ピッチ系炭素繊維には異方性炭素繊維と等方性炭素繊維があり、異方性炭素繊維は高い結晶完全性と六角網平面の繊維軸方向への高い配向構造を有するため、高い比弾性率や熱伝導度を有しておりスポーツレジャー用途や航空宇宙分野での利用がなされている。

【0003】

他方、ピッチ系等方性炭素繊維は、原料が安価であり製造方法が大量生産に有利なため、比較的廉価であり、高い強度や高い弾性率を発現しないが、軽量、耐薬品性、耐熱性、摺動性および導電性等の特性から広く使用されている。

【0004】

炭素繊維は、フィラメント、ヤーン、紡績糸、織物、チョップ、ミルド、マット、プリプレグなど多くの形態で使用され、用途により焼成温度や黒鉛化度も変えられる。中でも炭素繊維織物は、断熱材、摺動材、導電材の構成材料として利用されており、高分子材料などとの親和性が求められ、織物の厚みや空隙の制御が重要である。

【0005】

近年、炭素繊維織物に関しては、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体（例えば特許文献1および2）など、電子材料用途への利用が提案されている。

【0006】

固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体の主たる機能は、触媒層への反応ガスの供給と集電である。したがって、ガス透過性や導電性が最大の必要特性であるが、それに加えて柔軟性や高い引っ張り強度などが要求される（特許文献1）。

【0007】

導電性に関しては、2000℃以上の高温で熱処理し、黒鉛化度を高めることにより高い導電性を得ることができる。

【0008】

一方、ガス透過性は、織物の開孔率（空隙率）により決まるが、あまり粗い多孔体では触媒層とのコンタクトが不良で集電に問題を生ずる。炭素繊維織物を、ガス透過体を使用した場合、単糸が揃って高密度になりやすいフィラメント織物よりも紡績糸織物の方が好ましいことが開示されている（特許文献2）。触媒層へのガスの供給を考えると反応ガスが触媒層へ到達するにはガス拡散体の厚さ分だけ反応ガスが拡散する必要があり、ガス拡散層が厚すぎると性能を落とす原因となる。従ってガス拡散体としての炭素繊維織物の厚さを適切に制御する必要がある。

【0009】

上記理由により、ガス拡散体としては、適切な厚さを有し且つ2000℃以上の熱履歴を有する紡績糸織物が好ましいといえる。このような紡績糸織物を得るには、耐炎化繊維あるいは炭素質繊維の紡績糸から製織して織物とした後、これを2000℃以上の温度で熱処理する方法と2000℃以上で熱処理された紡績糸を製織し織物とする方法がある。繊維は熱処理により熱収縮を起こすため、炭素化が不十分な織物を熱処理すると熱収縮により繊維に歪みをきたすため好ましくない。

【0010】

紡績糸としては、PAN系の耐炎化繊維の紡績糸およびピッチ系の紡績糸が知られている。PAN系の耐炎化繊維の紡績糸は、紡績糸径が比較的細く、強度があり製織が可能であるが、2000℃で熱処理すると極端に強度が低下し、製織することが困難である。したがって、耐炎化繊維を製織したのち、2000℃で熱処理する方法を使用しなければ、目的とする織物を得ることができない。しかしながら、熱処理による繊維の歪みおよび熱処理により紡績糸の強度低下をきたすことから、得られる織物の強度が低くなるという重要な欠点がある。このため、ガス拡散体として使用するためには、炭素繊維織物に粒状フッ素樹脂を含ませたり（特許文献1）、フッ素樹脂を含むカーボン層で裏打ちしたり（特許文献2 [0023]）する手段が採られているが、これら手段は必然的にガス拡散体の集電機能を低下させる難点がある。他方、25mm以上、好ましくは50～75mmの繊維長を有するスライバー状の炭素繊維を紡績することにより強度の改善された炭素繊維紡績糸を得ることも提案されている（特許文献3）。しかしながら、このようにして得られる炭素繊維紡績糸の強度は0.08～0.09N/tex程度であり、未だ満足すべきものではない。

【0011】

一方、ピッチ系等方性炭素繊維は、短繊維で製造されるものが大部分であり、それを原料とし炭素化が進んだ紡績糸が市販されている。しかしながら市販されている紡績糸は比較的太いものが多く、それを製織して得られる織物では厚くなりすぎて、ガス拡散体としての性能が低下することとなる。

【特許文献1】特開2002-352807号公報

【特許文献2】特開2003-288906号公報

【特許文献3】特開昭53-81735号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0012】

上記のような従来材料の問題点に鑑み、本発明は、炭素質乃至黒鉛質構造を有し、且つ細く、高い引っ張り強度を有する炭素繊維紡績糸、およびガス透過性に優れ、高い導電性を有し、機械的物性の優れた固体高分子電解質型燃料電池のためのガス拡散体として好適な炭素繊維織物を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0013】

本発明者等は、上記目的で研究をしている過程で、細く且つ高強度を有する炭素繊維紡績糸が得られ、これを製織することにより、適切な繊維厚みを有し、ガス透過性、導電性に優れ、且つ良好な機械的強度を有する固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体として好適な炭素繊維紡績糸織物となることを見出し、本発明に想到した。

【0014】

すなわち、本発明の紡績糸は、X線回折法により求められる(002)平均層面間隔が0.340～0.380nm、密度勾配管法により求められる比重1.55～1.80、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比(H/C)が0.1以下、繊維長150mm以上の炭素繊維を3～30重量%含有する炭素繊維束からなり、1000m当たりの重量(tex)が30～150g、一次撚回数50～400回/m、引っ張り強度が0.15N/tex以上であることを特徴とするものである。

【0015】

本発明の炭素繊維紡績糸が、30～150texと細い一方で、0.15N/tex以上と高い引っ張り強度を示す理由は、長炭素繊維を適度の割合で含む炭素繊維束に適度の紡績加工を行ったことにあると考えられる。

【0016】

より詳しく説明すると、紡績糸は、短繊維に撚りを掛けて短い単繊維同士を絡み合わせることで短繊維同士をつなぎ合わせた長い糸束である。その引っ張り強度は、単繊維同士の絡み合い（接触）による摩擦力により維持されている。絡み合いが多ければ多いほど織

維同士の接触面積が増加し、摩擦が増えて強度が増加する。さらに、撚りが強いほど、繊維同士が強く押し付けられることになり、摩擦力が増加し、紡績糸としての引っ張り強度が向上する。また、使用される繊維長が長いほど繊維同士の繋ぎ合わせ点が減少するため、得られる紡績糸の強度が向上する。

【0017】

本発明では、上記の観点から、紡績糸の製造において撚り数を50～400回/mと適度に向上させ、且つ比較的長い繊維を原料として用いることにより、短繊維の範疇には属するが、従来採用されていた例えば約25～80mm（特許文献1【0014】）よりは相当に長い150mm以上の炭素繊維を3～30重量%と適度の割合で含む細い繊維束を紡績加工することにより、上記のように細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸が得られたものと解される。

【0018】

本発明の炭素繊維紡績糸織物は、上記のようにして得られた細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸を製織して得られるものであり、固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体に好適な形態を有するものである。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

本発明の紡績糸を構成する炭素繊維のX線回折法により求められる（002）平均層面間隔は、小さすぎると炭素繊維の弾性率が高く繊維同士の絡まり合いが困難になるので好ましくない。また、大きすぎるのは、炭素化度が低いことを意味し、導電率が低くなるので好ましくない。平均層面間隔は0.340～0.380nmが好ましく、0.340～0.375nmがさらに好ましい。

【0020】

元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比（H/C）は、炭素材料の炭素化度を示す良い指標となることが知られている。H/Cが大きいと熱処理温度が低いことを示唆し、導電率が低く、熱処理により熱収縮を生じるので好ましくない。好ましくは、0.1以下、さらに好ましくは0.05以下、特に好ましくは0.02以下である。

【0021】

炭素繊維の比重は、H/C比とも関連しており、一般に密度勾配管法による測定値として1.55～1.80、好ましくは1.58～1.65の範囲内になる。小さすぎる場合、大きすぎる場合は、それぞれH/Cが高すぎる場合および低すぎる場合と同様な不都合がある。

【0022】

紡績糸を構成する炭素繊維の繊維長は、長すぎると繊維束から紡績糸を製造する際、練条機で数本の繊維束を数倍に延伸（回転数の異なるローラー間を通すことにより繊維束を延伸する）して1本の繊維束として繊維の平行度をさらに向上させる工程で、ローラーの間隔よりも繊維長が長くなり糸切れを起こし工程に不具合を生じる。これに対し、繊維長が短いと得られる紡績糸の強度が低下する。そのため、紡績糸を構成する炭素繊維の繊維長として、150mm以上の炭素繊維を3～30重量%含有することが好ましく、更に好ましくは150mm以上の炭素繊維を5～20重量%含有することである。

【0023】

150mm以下の炭素繊維は、梳綿機および練条機による処理工程で原料中の炭素繊維が適宜切断されて形成されるものであるが、一般に主として50～150mmの範囲内の繊維長を有するものであり、これが適度の分布で70～97重量%含まれることにより、150mm以上の炭素繊維のみを紡績加工する場合に起り得る紡績糸の太さむらが生じて、結果として織物の厚さむらおよび強度むらが生ずる問題を防止できる。

【0024】

炭素繊維（フィラメント）は、一般に5～20μmの範囲の平均径を有する。

【0025】

上記のような炭素繊維束を紡績加工して得られる紡績糸の太さは、一般に1000μm当
出証特2004-3119890

たりの重量 (g) を示す tex という単位で表される。紡績糸が太いと薄い織物が得られないので好ましくない。細すぎると製織するに十分な強度が得られない、更に得られた織物の通気性が低下するので好ましくない。好ましくは $30 \sim 150 \text{ tex}$ 、更に好ましくは $30 \sim 100 \text{ tex}$ 、特に好ましくは $30 \sim 80 \text{ tex}$ である。

【0026】

紡績糸の撚り数は、強度に大きな影響を及ぼす。撚り数が少ないと引っ張り強度が低下するので好ましくない。また、多すぎると繊維の破壊をもたらすので好ましくない。好ましくは $50 \sim 400 \text{ 回/m}$ 、更に好ましくは $100 \sim 200 \text{ 回/m}$ である。2本以上の紡績糸を撚糸機により合糸する場合、通常、例えば2本の場合、一次撚りに対して二次撚りとして、 $60\% \pm 5\%$ の撚り数の逆回転の撚りが掛けられる。また、3本の場合、一次撚りに対して二次撚りとして、 $55\% \pm 5\%$ の撚り数の逆回転の撚りが掛けられる。

【0027】

上記の構成の結果として、本発明の紡績糸は、 0.15 N/tex 以上の引っ張り強度を有するものであり、好ましくは 0.2 N/tex 以上である。

【0028】

本発明の紡績糸は、例えば以下のような方法により製造される。

【0029】

炭素繊維としては、ピッチ系炭素繊維および、ポリアクリロニトリルおよびレーヨンを原料とした炭素繊維のいずれも使用することができる。いずれにしても、本発明の紡績糸を構成する炭素繊維は、紡績加工前に炭素化されていることにより高引っ張り強度を有するものであるが、その黒鉛化度を調整するために追加の熱処理が必要に応じて行われる。ピッチ系炭素繊維には、異方性ピッチを原料とした炭素繊維と等方性ピッチを原料とした炭素繊維があるが、異方性ピッチを原料とした炭素繊維は熱処理により弾性率が高くなり、繊維同士の絡まり合いが不十分となるため、等方性ピッチを使用した炭素繊維を使用することが好ましい。熱処理は、紡績糸とする前の状態で行っても、紡績糸とした後に行っても良い。熱処理温度として好ましくは、 $700^\circ\text{C} \sim 3000^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $1500^\circ\text{C} \sim 2500^\circ\text{C}$ である。

【0030】

炭素繊維の長さは、製造方法により異なり、長繊維の場合は短く裁断して使用することが出来るが、適度の長さを有する短繊維の場合そのまま利用しても、適宜裁断機により繊維長を制御してから使用しても良い。

【0031】

上記の炭素繊維を使用して、以下の方法で紡績糸を製造することができる。

【0032】

炭素繊維を裁断機により短く切断し 150 mm 以上の長さを有する短繊維状としたのち、これから、梳綿機により繊維を引き揃えた炭素繊維束を得て、ついで練条機で、数本の炭素繊維束を組み合わせ (ダブリング)、数倍の長さに延伸 (ドラフト) しながら1本の炭素繊維束として繊維の平行度をさらに向上させ細くし、精紡機ではこの炭素繊維束を更に延伸加撚して紡績糸を得ることができる。

【0033】

またピッチ系短繊維の紡糸方法には、遠心力を利用してノズルから熔融ピッチを出す遠心法、熔融ピッチを高温高速の空気とともに吹き出すメルトブロー法、メルトブロー法の高温高速空気を渦巻状とし、その旋回流で延伸する渦流法、エアーサッカーノズルに繊維を吸引して延伸し、その出口以降で集綿するエアーサッカー法などがあるが、これらのいずれかの方法によって得られた炭素短繊維束および炭素繊維マットも使用することができる。

【0034】

本発明の紡績糸は、片撚り糸とすることが、細い糸を得る上で有利であるが、 $30 \sim 150 \text{ tex}$ の太さの範囲内で、必要に応じてもろ撚り糸とすることもできる。

【0035】

上記、紡績糸を使用して製織することにより固体高分子電解質型燃料電池のガス拡散体として好適な紡績糸織物を得ることができる。以下に、固体高分子電解質型燃料電池用ガス拡散体として用いるに好適な紡績糸織物を説明する。

【0036】

織物 FAW (Fiber Area Weight) が低いと触媒層との接触が低下し、集電能力が低下する。一方、FAWが高いと集電能力は向上するが、空隙が少なくなりガス透過性が低下する。したがって、織物の FAW は 50 g/m^2 以上 200 g/m^2 未満が好ましく、さらに好ましくは 100 g/m^2 以上 200 g/m^2 未満である。

【0037】

織物の厚みは、通気性や排水性の維持のためにはある程度の厚さが必要であるが、あまり厚すぎるとガスの拡散に時間がかかるため性能が低下する。したがって、織物の厚みは、 $0.20 \sim 0.60 \text{ mm}$ が好ましく、 $0.20 \sim 0.40 \text{ mm}$ がさらに好ましい。

【0038】

ガス拡散体として用いる場合、織物は一般に、平織り、朱子織り、綾織り、バスケット織り等、いずれの織り方のものも使用することができるが、特に平織りが好ましい。この場合、本発明の紡績糸は、その強度を有効に生かせる経糸および緯糸の少なくともいずれか一方として、 30 重量%以上、好ましくは 40 重量%以上、の割合で用いることもできる。体積抵抗率は、好ましくは $20 \sim 1500 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、更に好ましくは $50 \sim 700 \mu\Omega \cdot \text{m}$ 、特に好ましくは $50 \sim 400 \mu\Omega \cdot \text{m}$

【実施例】

【0039】

以下、実施例および比較例により、本発明をさらに具体的に説明する。以下の例を含めて、本明細書中に記載する物性値は、以下の方法により求めた値に基づく。

【0040】

「X線回折法による (002) 平均層面間隔」

炭素繊維粉末をアルミニウム製試料セルに充填し、グラフアイトモノクロメーターにより単色化した $\text{Cu K}\alpha$ 線 (波長 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$) を線源とし、X線回折図形を得る。(002) 回折線のピーク位置は、重心法 (回折線の重心位置を求め、これに対応する 2θ 値でピーク位置を求める方法) により求め、標準物質用高純度シリコン粉末の (111) 回折線を用いて補正し、下記の Bragg の公式より d_{002} を計算した。

【0041】

[数1]

$$d_{002} = \lambda / (2 \cdot \sin \theta) \quad (\text{Bragg の公式})$$

「密度勾配管法による比重」

(比重液の調整)

塩化亜鉛と 1% 塩酸の所定量をビーカーに量り取った後、混合した。これを 500 ml のメスシリンダーに移しかえ、 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ の低温恒温水槽に浸し、 $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ に調整後、比重計を浮かべて比重を測定した。塩化亜鉛と 1% 塩酸の相対量を適宜変えて 10 種類の比重液を調製した。

【0042】

(試料の比重測定)

20 ml のメスシリンダーに、前記 10 種類の比重液を各々 2 ml ずつ、比重の高いものから静かに管壁を伝わらせながら注ぎ入れ、密度勾配管を作った。次いで、この密度勾配管を $20 \pm 1.0^\circ\text{C}$ の低温恒温水槽に浸し、 30 分経過後、乳鉢で摺り潰して目開き $150 \mu\text{m}$ の標準ふるいを通過した炭素繊維試料約 0.1 g を少量のエタノールに分散させ、密度勾配管に静かに入れ、 12 時間以上静置した。 12 時間以上経過後、密度勾配管中の試料の位置を読み取り、比重換算表より、試料の比重を求めた。

【0043】

「水素/炭素 (H/C) の原子比の測定」

CHNアナライザーによる元素分析により得られる試料中の水素及び炭素の重量割合か

ら、水素／炭素の原子数の比として求めた。

【0044】

「炭素単繊維の体積抵抗率」

炭素繊維試験方法 J I S R 7 6 0 1 - 1 9 8 6 の単繊維の試験に準拠して測定した。具体的には、試料から繊維長さ 4 ～ 5 c m のフィラメント糸を取り出し、適当な方法で開繊して、単繊維を 1 本ずつ抜き取り、同 J I S の 6 . 6 . 1 (2 . 3) に規定する台紙を用い、短繊維を台紙の中央線に沿ってまっすぐに張った状態で、所定の長さになるように 2 ヶ所を導電塗料で固定した。同時に、銅線を試料繊維とともに導電塗料で固定し、リード線として使用した。試料繊維を台紙に貼り付けた状態で、長さ計を用いて導電塗料間の長さを 0 . 1 m m まで測定し、試験長とした。また測微顕微鏡を用いて試料繊維の直径を読みとった。次いで試料繊維の抵抗を、抵抗測定器を用いて測定した。体積抵抗率は、下記の式より算出した。

【0045】

[数 2]

$$S_f = (\pi \cdot D^2 \cdot R_f) / (4 \cdot L)$$

ここに、 S_f : 体積抵抗率 ($\Omega \cdot m$)、 R_f : 試料繊維の抵抗 (Ω)、 L : 試料繊維の長さ (m)、 D : 試料繊維の直径 (m)

「紡績糸強度」

引張試験機 ((株) オリエンテック製、「テンシロン万能試験機 1 3 1 0 型」) を用いて、紡績糸のつかみ間隔 3 0 0 m m とし、引っ張り速度 2 0 0 m m / m i n で引っ張った時の破断強力をその紡績糸の t e x 値で割って、紡績糸強度 ($N / t e x$) とした。

【0046】

「繊維織物の厚さ測定」

炭素繊維クロス試験法、J C F S 0 0 3 - 1 9 8 2 の方法 1 に準拠して測定した。具体的には、1 0 0 m m × 1 0 0 m m の試験片 5 個について、直進式ペーパーマイクロメーター P P M - 2 5 型 ((株) ミットヨ製) を用いて、そのスピンドルを静かに回転させて測定面が試料面に平行に接触し、ラチェットが 3 回音をたてたときの目盛りを読み取った。測定値の平均値を小数点以下 2 桁まで求めた。

【0047】

「炭素繊維織物の体積抵抗率」

縦約 0 . 5 m × 横約 0 . 5 m の織物試料と厚さ計 (直進式ペーパーマイクロメーター「P P M - 2 5 型」 ((株) ミットヨ製)) の加圧板が平行になるように手で支え、試料の 4 辺について中心方向に約 0 . 1 0 m の内部の位置を各辺毎に 2 箇所 (試料 1 枚当たり合計 8 箇所) ずつ厚さ計を使用して厚さを測定し、この値の平均値を求めた。次に試料から縦方向の試験片 (縦方向の長さ: 0 . 2 2 m、横方向の長さ: 0 . 2 0 m) と横方向の試験片 (横方向の長さ: 0 . 2 2 m、縦方向の長さ: 0 . 2 0 m) を各々 1 枚ずつ裁断した。裁断した試験片を銅板端子付き硬質型板の電極間に固定し、これを加圧機で 4 . 9 M P a 加圧後、縦および横方向の試験片について抵抗測定器を用いて抵抗を測定した。炭素繊維織物の体積抵抗率は、下記の式より算出した。

【0048】

[数 3]

$$T = A \cdot B / C$$

ここに、 T : 体積抵抗率 ($\Omega \cdot m$)、 A : 試験片の抵抗 (Ω)、 B : 試験片の断面積 (m^2) (= 試料の厚さ (m) × 試験片の 1 辺の寸法 (0 . 2 0 m))、 C : 試験片の抵抗測定時の電極端子間隔 (0 . 2 0 m)

(実施例 1)

窒素雰囲気中、1 0 0 0 °C で、1 時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維 (平均単繊維径 = 約 1 4 . 5 μm) を裁断機を用いて繊維長 2 0 0 m m に切断した。梳綿機により繊維を引き揃えて、1 0 g / m の繊維束を得た。次いで第 1 練条機でこの 1 本の繊維束を 5 . 1 倍に延伸し、1 . 9 6 g / m の繊維束を得た。更に第 2 練条機でこの繊維束を

2本合わせて4.6倍に延伸し、1本の繊維束とし、また更に第3練条機でこの繊維束を2本合せて2.0倍に延伸し、1本の繊維束とした。この繊維束を精紡機を用いて、延伸12倍、Z（左）撚り数130回/mで紡糸し、70 texの紡績糸を得た。次いで撚糸機でこの紡績糸2本を合わせて、S（右）撚り数78回/mで合糸し、140 texの紡績糸を得た。

【0049】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW150 g/m²、厚み0.30 mmの織物が得られた。

【0050】

得られた紡績糸および織物の物性ないし特性値を、以下の実施例および比較例の結果とまとめて後記表1に示す。

【0051】

（実施例2）

実施例1の精紡機を用いて、Z（左）撚り数130回/mで紡糸したことに代えて、Z（左）撚り数180回/mで紡糸し、撚糸機による合糸をしないこと以外は、実施例1と同様に行った。その結果、70 texの紡績糸を得た。

【0052】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m²、厚み0.15 mmの織物が得られた。

【0053】

（実施例3）

実施例2の窒素雰囲気中、1000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を裁断機を用いて繊維長200 mmに切断したことに代えて、繊維長180 mmに切断した以外、実施例2と同様に行った。その結果70 texの紡績糸を得た。

【0054】

この紡績糸を用いた場合、FAW70 g/m²、厚み0.15 mmの平織りの織物が得られた。

【0055】

（実施例4）

実施例2の繊維束を精紡機を用い、Z（左）撚り数180回/mで紡糸したことに代えて、Z（左）撚り数100回/mで紡糸した以外は、実施例2と同様に行った。その結果70 texの紡績糸を得た。

【0056】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m²、厚み0.15 mmの織物が得られた。

【0057】

（実施例5）

実施例2の窒素雰囲気中、1000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維に代えて、窒素雰囲気中、1500℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例2と同様に行った。その結果、70 texの紡績糸を得た。

【0058】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m²、厚み0.15 mmの織物が得られた。

【0059】

（実施例6）

実施例2の窒素雰囲気中、1000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維に代えて、窒素雰囲気中、2000℃、1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例2と同様に行った。その結果、70 texの紡績糸を得た。

【0060】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m²、厚み0.15 mmの織物が得られた。

【0061】

(実施例7)

窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理して得られたPAN系炭素繊維（平均繊維径＝約7～8 μm）を裁断機を用いて繊維長200 mmに切断した後、梳綿機により繊維を引き揃えて、10 g/mの繊維束を得た。次いで、第1練条機でこの1本の繊維束を5.1倍に延長し、1.96 g/mの繊維束を得た。更に第2練条機でこの繊維束2本を合わせて3.2倍に延伸し、1本の繊維束とし、また更に第3練条機でこの繊維束を2本合わせて2.0倍に延伸し、1本の繊維束とした。この繊維束を精紡機を用いて、延伸12倍、撚数180回/mで紡糸し、100 texの紡績糸を得た。

【0062】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW100 g/m²、厚み0.18 mmの織物が得られた。

【0063】

(実施例8)

実施例2と同様にして、70 texの紡績糸を得た後、更にこの紡績糸を窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理した。

【0064】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW70 g/m²、厚み0.15 mmの織物が得られた。

【0065】

(比較例1)

実施例2において、窒素雰囲気中、1000℃で1時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を裁断機を用いて繊維長200 mmに切断したことに代えて、繊維長140 mmに切断した以外は、実施例2と同様に行った。その結果70 texの紡績糸を得た。

【0066】

この紡績糸を用いて平織りすることを試みた。しかし、糸切れが頻繁に起きて、織物を織るのが困難であった。

【0067】

(比較例2)

実施例7において、窒素雰囲気中、2000℃で1時間熱処理して得られたPAN系炭素繊維を、裁断機を用いて繊維長200 mmに切断したことに代えて、繊維長140 mmに切断した以外、実施例7と同様に行った。その結果100 texの紡績糸を得た。

【0068】

この紡績糸を用いて平織りすることを試みた。しかし、糸切れが頻繁に起きて、織物を織るのが困難であった。

【0069】

(比較例3)

実施例1において、10 g/mの繊維束を、精紡機を用い、延伸12倍で紡糸したことに代えて、延伸10.5倍で紡糸したこと、ならびに撚糸機で紡績糸2本を合わせてS（右）撚り数78回/mで合糸したことに代えて紡績糸2本を合わせて、S（右）撚り数110回/mで合糸したこと以外は、実施例2と同様に行った。その結果、160 texの紡績糸を得た。

【0070】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、FAW230 g/m²、厚み0.46 mmの織物が得られた。

【0071】

(比較例4)

実施例 2 の窒素雰囲気中、1 0 0 0 ℃、1 時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維に代えて、窒素雰囲気中、8 0 0 ℃、1 時間熱処理して得られた等方性ピッチ系炭素繊維を用いた以外は、実施例 2 と同様に行った。その結果、7 0 t e x の紡績糸を得た。

【0 0 7 2】

この紡績糸を用いて平織りすることにより、F A W 7 0 g / m²、厚み 0 . 1 5 mm の織物が得られた。

【0 0 7 3】

上記実施例および比較例の結果を後記表 1 にまとめて示す。

【0 0 7 4】

次表 1 に示す結果からも理解される通り、本発明によれば従来よりも長い炭素繊維を適度の割合で含む細い炭素繊維束を、適度の撚り数で紡績加工することにより、細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸が得られ、これを製織することにより固体高分子型燃料電池のガス拡散（集電）体として好適な炭素繊維紡績糸織物が得られる。

【表 1】

| | 世 | | | | 紡 績 糸 | | | | | 織 物 | | | |
|------|------|---------------------|-------------|------|---------------------------------|------|----------------------------|-----------------|----------------|------------------|--------------------|------------|---------------------------------|
| | 原料 | 焼成温度 (°C) | 面間隔 (nm) | 比重 | 体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot m$) | H/C | 150mm以上繊維の 含有率 (重量%) | 紡績糸の糸径 (tex) | 一次燃り数 (回/m) | 紡績糸強度 (N/tex) | FAW (g/m^2) | 厚み (mm) | 体積抵抗率 ($\mu\Omega\cdot m$) |
| 実施例1 | ビッチ | 1000 | 0.375 | 1.63 | 150 | 0.05 | 10 | 140 | 130 | 0.21 | 150 | 0.30 | 850 |
| 実施例2 | ビッチ | 1000 | 0.375 | 1.63 | 150 | 0.05 | 10 | 70 | 180 | 0.29 | 70 | 0.15 | 900 |
| 実施例3 | ビッチ | 1000 | 0.375 | 1.63 | 150 | 0.05 | 7 | 70 | 180 | 0.23 | 70 | 0.15 | 900 |
| 実施例4 | ビッチ | 1000 | 0.375 | 1.63 | 150 | 0.05 | 10 | 70 | 100 | 0.21 | 70 | 0.15 | 900 |
| 実施例5 | ビッチ | 1500 | 0.365 | 1.61 | 100 | 0.02 | 10 | 70 | 180 | 0.29 | 70 | 0.15 | 600 |
| 実施例6 | ビッチ | 2000 | 0.359 | 1.60 | 50 | 0 | 10 | 70 | 180 | 0.29 | 70 | 0.15 | 240 |
| 実施例7 | アクリル | 2000 | 0.353 | 1.78 | 20 | 0 | 5 | 100 | 180 | 0.20 | 100 | 0.18 | 100 |
| 実施例8 | ビッチ | 1000 (精紡後2000°C) | 0.359 | 1.60 | 50 | 0 | 10 | 70 | 180 | 0.29 | 70 | 0.15 | 250 |
| 比較例1 | ビッチ | 1000 | 0.375 | 1.63 | 150 | 0.05 | 0 | 70 | 180 | 0.13 | — | — | — |
| 比較例2 | アクリル | 2000 | 0.353 | 1.78 | 20 | 0 | 0 | 100 | 180 | 0.13 | — | — | — |
| 比較例3 | ビッチ | 1000 | 0.375 | 1.63 | 150 | 0.05 | 10 | 160 | 180 | 0.25 | 230 | 0.46 | 880 |
| 比較例4 | ビッチ | 800 | 0.400 | 1.66 | 350 | 0.12 | 10 | 70 | 180 | 0.22 | 70 | 0.15 | 2100 |

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 細く且つ高強度の炭素繊維紡績糸を得、これを製織することにより固体高分子型燃料電池のガス拡散（集電）体として好適な炭素繊維紡績糸織物を形成する。

【解決手段】 X線回折法により求められる（002）平均層面間隔が0.340～0.380 nm、密度勾配管法により求められる比重1.55～1.80、元素分析により求められる水素原子と炭素原子の原子比（H/C）が0.1以下、繊維長150 mm以上の炭素繊維を3～30重量%含有する炭素繊維束からなり、1000 m当たりの重量（tex）が30～150 g、撚り数50～400回/m、引っ張り強度が0.15 N/tex以上であることを特徴とする炭素繊維紡績糸。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 4 0 1 9 8 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 1 1 0 0]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号

氏 名

呉羽化学工業株式会社